Capítulo 4

Balances de energía

Al diseñar un proceso no solo se requiere hacer un estudio de materiales, capacidad de las unidades, conectividad y demás aspectos involucrados e imprescindibles para ello. Es preciso tomar en consideración las cantidades de materia que serán tratadas en dichas unidades y que serán transformadas en otros productos, así como el consumo o producción energética asociados al proceso en cuestión. Este último aspecto gana relevancia en esta época pues a nivel mundial, por diversas razones, se viene buscando el ahorro de energía, más aun cuando la misma proviene de recursos naturales no renovables (gas, petróleo, otros) de alto costo para la mayoría de países.

Es por esta razón que un ingeniero debe conocer y saber determinar los requerimientos energéticos de algún proceso que esté diseñando o estudiando. Para ello, debe recurrir a los balances de energía de manera análoga a como se plantean los balances de materia.

Procesos en los cuales el objetivo es la recuperación máxima del calor (por ejemplo, en el calentamiento o enfriamiento de un fluido), en la producción efectiva de calor en hornos y calderas (que conlleva el cálculo de pérdidas energéticas y aislamientos), en el cálculo del consumo de combustible de una maquinaria para producir trabajo y calor, o en refinerías industriales (para la fabricación de olefinas o para la síntesis de amoniaco, por ejemplo), es imprescindible el análisis energético.

En este capítulo se provee al estudiante que sigue el curso de Introducción a los Procesos Químicos, de los conocimientos básicos requeridos para llevar a cabo análisis de procesos sencillos que requieren de balances de energía así como de balances de materia y energía en conjunto.

Los aspectos aquí ilustrados se basan principalmente en los textos clásicos del área difundidos a nivel de estudios de pregrado: Felder y Rousseau (2004) y Himmelblau (1997).

4.1 Calor y trabajo. Primera ley de la termodinámica

De manera general, se puede definir *energía* como la capacidad de producir un efecto sobre un cuerpo. En física, se dice que la energía es la capacidad para producir un *trabajo*. A su vez, el trabajo puede definirse como la productividad que la energía puede proporcionar al ser aplicada sobre un cuerpo por unidad de tiempo.

La energía no es un estado físico real sino una cantidad escalar (no tiene dirección) que se le asigna a determinado estado del sistema al encontrarse en ciertas condiciones. Por ejemplo, se puede decir que un sistema con energía cinética nula está en reposo.

La cantidad de energía que tiene un sistema no se puede determinar, por lo tanto se suele medir la cantidad de energía de un sistema con respecto a un valor "arbitrario" de referencia. En realidad lo que más interesa es conocer los cambios en los niveles de energía que puede experimentar un sistema, y no la energía absoluta en un momento determinado.

La unidad de energía en el Sistema Internacional de Unidades es el Julio o Joule (J), el cual tiene las siguientes equivalencias:

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg.m}^2.\text{s}^{-1} = 1\ \text{N.m} = 10^7\ \text{dina.cm} = 0{,}239\ \text{cal} = 9{,}4787\times10^{-4}\ \text{BTU}.$$

Para medir los cambios de energía en un sistema es necesario definir claramente la frontera entre el sistema o sus partes y los alrededores. Un sistema encerrado por una frontera a través de la cual no hay tranferencia de masa (ni del sistema al entorno ni del entorno al sistema) se denomina *sistema cerrado*. Un *sistema abierto* es la contraparte del anterior, es decir, se permite el intercambio de masa entre el entorno y el sistema o sus partes. Dependiendo de si el sistema es abierto o cerrado el balance de energía puede hacerse más o menos complicado, lo cual se verá en la sección 4.1.3.

Se puede clasificar las formas de energías en dos categorías: la primera se refiere a la energía total que posee un sistema, la cual consta de cuatro componentes: energía cinética, energía potencial, energía interna y entalpía; y la segunda se refiere a la energía que se transfiere entre un sistema y sus alrededores (formas de energía en tránsito: calor y trabajo).

4.1.1 Transferencia de energía: Calor y trabajo

Considérese el caso de un sistema cerrado en el que sucede alguna transformación. La energía podría transferirse entre el sistema y el entorno de dos maneras posibles: en forma de trabajo y en forma de calor.

El **trabajo** (W) es una forma de energía que resulta como respuesta a cualquier fuerza impulsora (por ejemplo: una fuerza de empuje, un torque o un voltaje). Este tipo de energía aparece solo mientras está ocurriendo un cambio de estado en el sistema. Una vez que el cambio de estado cesa, desaparece el trabajo. No es posible almacenar trabajo. En la nomenclatura especializada se ha convenido que **el trabajo es de signo positivo si es hecho sobre el sistema**, y tendrá signo negativo si es trabajo hecho sobre el entorno.

Hay distintas formas de trabajo. Algunas de ellas se explican a continuación.

- **Trabajo mecánico:** En mecánica el trabajo efectuado por una fuerza aplicada sobre un cuerpo durante un cierto desplazamiento se define como la integral del producto escalar del vector fuerza por el vector desplazamiento. Es decir:

$$dW = \vec{F}\cdot \vec{ds} \quad \Rightarrow \quad W = \int_A^B \vec{F}\cdot \vec{ds} \,. \tag{4.1}$$

Si la fuerza es paralela al desplazamiento, entonces:

$$W = \int_A^B F\, ds = F\ S_{B-A} \,. \tag{4.2}$$

- **Trabajo *PV*:** El trabajo de frontera es aquel que se realiza en un sistema de volumen variable. En un diagrama *P-V* es el área bajo la curva del comportamiento del sistema. Para determinar este trabajo se toma en cuenta la relación matemática entre una presión P y una fuerza F: $F = P \times A$, donde A es el área de la superficie sobre la cual se ejerce presión. El trabajo realizado para llevar a un sistema de un estado 1 a un estado 2 se describe como:

$$W = \int_{estado1}^{estado2} F\ ds = \int_{estado1}^{estado2} \frac{F}{A}\ A\ ds = \int_{estado1}^{estado2} P\ A\ ds = \int_{V_1}^{V_2} P\ dV \,. \tag{4.3}$$

Un ejemplo de cálculo de trabajo de frontera se muestra al estudiar el movimiento de un pistón contra una presión externa de 1,00 atm. El pistón está contraído y al liberar el émbolo este se desplaza una distancia de 1,00 m. El volumen final es, por lo tanto, mayor que el volumen inicial. El área de la superficie del émbolo es de 0,500 m^2. En este caso, se realiza trabajo sobre el entorno por lo que el signo es negativo. Es decir:

$$W = -P(V_2 - V_1) = -(1{,}00\,\text{atm})(0{,}500\,\text{m}^2)(1{,}00\,\text{m}) = -0{,}500\,\text{atm.m}^3$$

$$W = -0{,}500\ \cancel{\text{atm}}.\text{m}^3\ \frac{1\ \text{J}}{9{,}87\times 10^{-6}\ \cancel{\text{atm}}.\text{m}^3} = -50{,}7\times 10^{-3}\ \text{J}\,.$$

Este resultado significa que el pistón realiza un trabajo equivalente a $50{,}7\times10^{-3}$ J sobre el entorno, para el cual la presión externa es no nula. Si no hubiese presión externa (es decir, el pistón estuviera en el vacío) el trabajo sería nulo.

- **Trabajo eléctrico:** Es posible hacer trabajo en virtud del movimiento de los electrones. Una medida de la carga eléctrica es el culombio, la cual es aproximadamente $6{,}24\times10^{18}$ veces la carga de un electrón. Para que exista el movimiento de los electrones es necesario un gradiente de potencial eléctrico (en voltios). El trabajo realizado se describe como:

$$W = \text{carga} \times \text{gradiente de potencial eléctrico} = q \times \Delta\varepsilon \,. \tag{4.4}$$

La intensidad de corriente eléctrica i es la relación entre la carga q por unidad de tiempo t, es decir, $i = q/t$. Sustituyendo esta expresión en la ecuación (4.4) se tiene que:

$$W = i \times \Delta\varepsilon \times t \,. \tag{4.5}$$

- **Trabajo de tensión superficial:** En primer lugar, se denomina tensión superficial al fenómeno por el cual la superficie de un líquido tiende a comportarse como si fuera una delgada película elástica. Este efecto es el que permite a algunos insectos desplazarse por la superficie del agua sin hundirse, por ejemplo. La tensión superficial suele representarse mediante la letra γ, y sus unidades son $\text{N.m}^{-1} = \text{J.m}^{-2}$.

Si se desea agrandar la superficie de un líquido cualquiera, es necesario hacer un trabajo. Este trabajo se mide por la tensión superficial de la siguiente manera:

$$W = \int_{A_1}^{A_2} \gamma \, dA \,. \tag{4.6}$$

Por ejemplo, si un insecto aterriza en un vaso de cerveza, ¿cuánto trabajo necesita realizar para lograr zafarse de la superficie del líquido? Supóngase que al área de contacto del insecto con el líquido es de 25,0 mm^2 y que $\gamma_{cerveza} = 0{,}0480$ N/m. El trabajo a realizar será:

$$W = \int_0^{25{,}0} \gamma_{cerveza} \, dA = 0{,}0480 \frac{\text{N}}{\text{m}} \left(25{,}0 \, \cancel{\text{mm}^2} \, \frac{1 \, \text{m}^2}{10^6 \, \cancel{\text{mm}^2}} \right) = 1{,}20\times10^6 \text{ N.m} = 1{,}20\times10^6 \text{ J} \,.$$

- **Trabajo elástico:** Este tipo de trabajo tiene que ver con la deformación que experimenta un cuerpo o sistema debido a la aplicación de una o más fuerzas

actuando sobre él mismo, como en el caso de la deformación que sufre un resorte o una viga en tensión.

Por ejemplo, considérese la deformación de un resorte al aplicarle una fuerza, descrita a través de la Ley de Hooke: $F = k_s\ x$, donde k_s es cierta constante de rigidez y x es la distancia que se estira (o comprime) el resorte respecto de una posición inicial x_1. El trabajo efectuado para estirar (o comprimir) el resorte puede ser calculado de la siguiente manera:

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F\ dx = \int_{x_1}^{x_2} k_s\ x\ dx = k_s\left(\frac{x_2^2}{2} - \frac{x_1^2}{2}\right) = \frac{k_s}{2}\left(x_2^2 - x_1^2\right). \tag{4.7}$$

La expresión (4.7) puede ser positiva, si la fuerza es realizada sobre el resorte, o negativa, si es el resorte el que ejerce la fuerza sobre un elemento del entorno.

- **Otros**: Se puede encontrar otros tipos de trabajos en termodinámica que son menos relevantes para el contenido de este texto. Entre estos, está el trabajo magnético, cuya expresión depende del desplazamiento de la magnetización en un campo magnético de intensidad dada, siempre y cuando exista un campo magnético actuando sobre el sistema; el trabajo de flecha, cuando el sistema pone en movimiento el eje de un motor o compresor; y el trabajo químico, realizado por las moléculas y partículas atómicas en un sistema mientras se experimentan cambios en dicho sistema (por ejemplo, el trabajo realizado cuando se ioniza sal en agua o cuando se lleva a cabo algún tipo de reacción química).

La segunda forma de energía en tránsito es el **calor**, el cual es una forma de energía que fluye como resultado de la diferencia de temperatura entre el sistema y el entorno. La dirección de flujo es siempre desde el de mayor temperatura hacia el de menor temperatura.

Al igual que el trabajo, el calor se manifiesta solo cuando hay un cambio de estado en el sistema. Por convención de signos, el calor es positivo cuando se transfiere al sistema y es negativo cuando se transfiere del sistema al entorno. Hay tres formas de transferencia de calor: por conducción, convección y radiación.

Supóngase, por ejemplo, que se colocan dos bloques en contacto, ambos del mismo material y con masas idénticas (véase la figura 4.1). Uno está a una temperatura T_1 y el otro a una temperatura T_2 ($T_1 > T_2$). Después de cierto tiempo, la temperatura final del conjunto

de bloques será T_f, la cual tendrá un valor intermedio entre T_1 y T_2. El calor que pierde un bloque (el de mayor temperatura) lo gana el otro (el de menor temperatura).

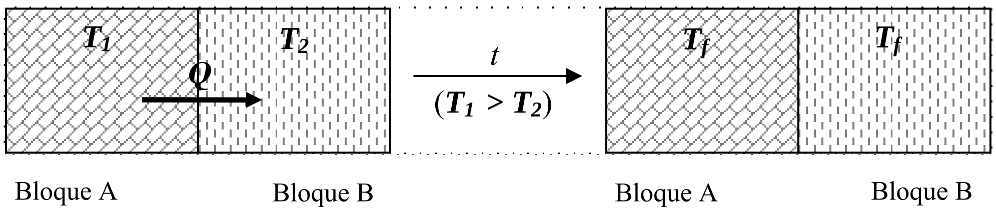


Figura 4.1: Ejemplo de transferencia de calor entre dos cuerpos

Una expresión empírica para estimar la transferencia de calor (en un proceso en estado estacionario) es:

$$Q = m\ C\ \Delta T\ , \tag{4.8}$$

donde m es la masa, C es la capacidad calorífica (a presión constante o a volumen constante) y ΔT es la diferencia de temperatura entre los instantes final e inicial. Al analizar la transferencia de energía entre los dos bloques se tiene que el bloque A transfiere energía en forma de calor al bloque B. Es decir:

$$-Q_A = Q_B\ , \tag{4.9}$$

siendo el término de la izquierda de signo negativo pues el sistema (bloque A) transfiere energía a su entorno (bloque B), mientras que este último aumenta su energía (la cual absorbe del entorno).

De las ecuaciones (4.8) y (4.9) resulta que:

$$-m_A\ C_A\ (T_f - T_1) = m_B\ C_B\ (T_f - T_2)\ . \tag{4.10}$$

Si los bloques tienen igual masa ($m_A = m_B$) y son del mismo material ($C_A = C_B$), entonces:

$$-(T_f - T_1) = T_f - T_2 \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}\ . \tag{4.11}$$

Las energías se pueden transformar unas en otras, luego es posible transformar el trabajo en calor (tal y como fue demostrado en el experimento de Joule). La transformación en sentido inverso también es físicamente realizable, aunque menos eficaz, y constituye el principio de funcionamiento de las máquinas térmicas (motores de explosión y máquinas de vapor).

4.1.2 Energía que posee un sistema

La energía propia del sistema se puede manifestar como energía cinética, energía potencial, energía interna y entalpía.

La **energía cinética** (E_k) es aquella debida al movimiento traslacional de un sistema respecto de un determinado marco de referencia (por lo general, la superficie terrestre) o a la rotación de un sistema en torno a su eje (esta última forma de energía cinética no es estudiada en nuestro caso). La energía cinética está definida como *el trabajo necesario para acelerar un cuerpo de una masa dada desde su posición de equilibrio hasta una velocidad dada*. Una vez conseguida esta energía durante la aceleración, el cuerpo mantiene su energía cinética sin importar el cambio de la rapidez.

El trabajo realizado sobre el sistema se puede describir como:

$$dW = \frac{m \times a}{g_c} dx, \text{ donde } a = \frac{dv}{dt} \text{ y } v = \frac{dx}{dt} \ . \tag{4.12}$$

La variable m representa la masa del sistema, a es su aceleración, g_c es el factor correctivo de la constante gravitacional, v es la rapidez y x es la posición de dicho sistema. Así:

$$dW = \frac{m}{g_c}\frac{dv}{dt}dx = \frac{m}{g_c}dv\frac{dx}{dt} = \frac{m}{g_c}v\,dv. \tag{4.13}$$

Intengrando esta última expresión se tiene que:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} \frac{m}{g_c} v\,dv = \frac{m}{g_c}\left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2}\right). \tag{4.14}$$

Si se define la energía cinética como $E_k = \frac{m}{g_c}\frac{v^2}{2}$, entonces:

$$W = \frac{m}{g_c}\frac{v_2^2}{2} - \frac{m}{g_c}\frac{v_1^2}{2} = E_{k_2} - E_{k_1} = \Delta E_k . \tag{4.15}$$

La expresión (4.15) muestra que el trabajo realizado sobre un sistema se invierte en variar su energía cinética.

En estas ecuaciones aparece el término g_c, que es el factor de corrección de la constante gravitacional, la cual permite interpretar las mediciones de fuerza como masa. Esta constante es adimencional y su valor oscila alrededor de 1,00. El valor de g_c en cada caso estará determinado por la ubicación geográfica específica del sistema. En caso de que

la misma se desconozca se toma el valor de 1,00 kg.m.$N^{-1}.s^{-2}$ (en el sistema CGS equivale a 1,00 g.cm.$dina^{-1}.s^{-2}$ ó 32,174 lb_m.pie.$lb_f^{-1}.s^{-2}$ en el sistema inglés).

La **energía potencial** (E_p) es la que se debe a la posición del sistema en estudio respecto de un campo de potencia (gravitacional o electromagnético). En este texto, solo se considera dicha energía respecto de un campo gravitacional.

La energía potencial se define como la capacidad que tienen los cuerpos para realizar un trabajo *W*, dependiendo de la configuración que tengan en un sistema de cuerpos que ejercen fuerzas entre sí. Puede pensarse como la *energía almacenada* en un sistema, o como una medida del trabajo que un sistema puede entregar.

Supóngase que se aplica una fuerza al sistema para variar su posición, y que la trayectoria de su desplazamiento es paralela a la fuerza aplicada para moverlo. El trabajo realizado sobre el sistema para llevarlo desde una posición inicial (o de referencia) z_1 hasta una posición final z_2 se puede describir como:

$$W = \int_{z_1}^{z_2} F \, dz = F(z_2 - z_1). \tag{4.16}$$

Si se considera el efecto de la aceleración gravitacional sobre el sistema, entonces:

$$W = \frac{m\,g}{g_c}(z_2 - z_1) = \frac{m\,g}{g_c} z_2 - \frac{m\,g}{g_c} z_1 = Ep_2 - Ep_1 = \Delta Ep. \tag{4.17}$$

En un sistema mecánico conservativo se cumple que:

$$\Delta E_k + \Delta E_p = 0, \tag{4.18}$$

es decir:

$$\left(\frac{m}{2g_c} v_2^2 - \frac{m}{2g_c} v_1^2\right) + \left(\frac{m\,g}{g_c} z_2 - \frac{m\,g}{g_c} z_1\right) = 0\,. \tag{4.19}$$

La **energía interna** (U) de un sistema corresponde a todas las formas de energía, además de las anteriormente explicadas, debidas al movimiento de las moléculas con respecto al centro de masa del sistema, al estado de agregación de las mismas y otros fenómenos que ocurren en el sistema a escala microscópica (a nivel de átomos y moléculas). Dado que no existen instrumentos capaces de medir directamente la energía interna de un sistema, esta variable se suele calcular a partir de información suministrada por otras variables macroscópicas como la presión, el volumen, la temperatura y composición.

Generalmente, se utiliza la temperatura (*T*) y el volumen específico ($\hat{V}$) como variables que afectan este tipo de energía cuando se trata de una sustancia pura presente en

una sola fase o estado de agregación. Para calcular la energía interna por unidad de masa ($\hat{U}$) o energía interna específica se toma la derivada como sigue:

$$d\hat{U} = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_{\hat{V}} dT + \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{V}}\right)_{T} d\hat{V} \, . \tag{4.20}$$

Por definición, $(\partial \hat{U} / \partial T)_{\hat{V}}$ es la *capacidad calorífica a volumen constante*, que se denota por C_v. Ahora bien, el término $(\partial \hat{U} / \partial \hat{V})_T$ se puede considerar tan pequeño que puede despreciarse respecto del término anterior haciendo que la expresión (4.20) se aproxime por:

$$d\hat{U} \approx \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_{\hat{V}} dT \, . \tag{4.21}$$

Integrando esta última ecuación, se puede calcular los cambios en la energía interna específica del sistema:

$$\hat{U}_2 - \hat{U}_1 = \Delta \hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v \, dT \, . \tag{4.22}$$

La variación de energía interna se puede calcular a través de la expresión:

$$\Delta U = m \, \Delta \hat{U} = m(\hat{U}_2 - \hat{U}_1) = m\hat{U}_2 - m\hat{U}_1 = U_2 - U_1 \, , \tag{4.23}$$

donde m es la masa del sistema (en la misma unidad de masa definida para la constante de capacidad calorífica).

La **entalpía** (H) o contenido de calor es otra forma de energía que se define como la combinación de dos variables que frecuentemente aparecen en los balances de energía de sistemas termodinámicos:

$$H = U + PV \tag{4.24}$$

donde P es la presión y V es el volumen.

La entalpía es una función de estado de la termodinámica donde los cambios de la misma permiten expresar la cantidad de calor puesto en juego durante una transformación isobárica (es decir, a presión constante) en un sistema termodinámico en el curso de la cual se puede recibir o aportar energía (por ejemplo la utilizada para un trabajo mecánico). Es en tal sentido que la entalpía es numéricamente igual al calor intercambiado con el ambiente exterior al sistema en cuestión.

Para calcular la entalpía por unidad de masa ($\hat{H}$), o entalpía específica, se considerará el caso de una sustancia pura, en una sola fase, para la cual se puede expresar la

misma exclusivamente en términos de la temperatura y la presión (esta última variable es más conveniente que el volumen específico). Por lo tanto:

$$d\hat{H} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P}\right)_T dP \,. \tag{4.25}$$

El término $(\partial \hat{H} / \partial T)_P$ se denomina *capacidad calorífica a presión constante* y se denota con el símbolo C_p. Para casi todos los propósitos prácticos el término $(\partial \hat{H} / \partial P)_T$ puede considerarse muy pequeño a presiones moderadas, por lo que el mismo puede ser despreciado en la expresión (4.25). Al igual que la energía interna, no es posible determinar de manera directa la entalpía de un sistema, por lo que se debe calcular el cambio de entalpía entre dos estados: final e inicial. Integrando la ecuación simplificada se obtiene que:

$$\hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \,. \tag{4.26}$$

Los cambios de entalpía se pueden calcular a partir de la relación siguiente:

$$\Delta H = m\,\Delta\hat{H} = m(\hat{H}_2 - \hat{H}_1) = m\hat{H}_2 - m\hat{H}_1 = H_2 - H_1 \,. \tag{4.27}$$

La relación entre la capacidad calorífica a volumen constante y la capacidad calorífica a presión constante depende de la naturaleza de la sustancia y de la fase a la que se encuentra, aunque en cualquier caso siempre van a depender de la temperatura del proceso. La capacidad calorífica a presión constante depende de la temperatura y de la presión (efecto que se puede despreciar bajo ciertas condiciones); y de manera análoga, la capacidad calorífica a volumen constante depende de la temperatura y del volumen (efecto que se puede despreciar bajo ciertas condiciones).

Para líquidos y sólidos, por ejemplo, el efecto de los cambios de presión sobre C_p es despreciable. Para los gases, el efecto puede despreciarse para variaciones de presión bajas (del orden de 10 atm) y por debajo de la temperatura crítica. Para variaciones grandes de presión, la capacidad calorífica a presión constante aumenta cuando lo hace la presión y llega a tener un valor infinito en el punto crítico. Para presiones por encima del valor de la presión en el punto crítico, el efecto de ésta disminuye con el aumento de temperatura.

La variación de la capacidad calorífica de sólidos, líquidos y gases, con la temperatura, se expresa mediante el uso de ecuaciones semiempíricas que buscan describir - lo más exactamente posible- las mediciones experimentales. En muchos casos estas ecuaciones toman la forma de expansiones polinomiales en T de orden n (n = 1, 2, 3,....), como por ejemplo las ecuaciones (4.28) y (4.29):

$$C_p = a + bT + cT^2 + cT^3, \tag{4.28}$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \tag{4.29}$$

las cuales se determinan a partir de los datos experimentales, mediante procedimientos algebraicos o, de una forma más exacta, mediante regresión lineal por mínimos cuadrados.

En estas ecuaciones la temperatura puede expresarse en grados centígrados, Fahrenheit, Rankine o Kelvin, y la capacidad calorífica se expresa en unidades másicas o molares consistentes.

En general, para sólidos y líquidos $C_p \approx C_v$. Ahora bien, para gases ideales (es decir, para gases a bajas presiones y altas temperaturas) es posible establecer la siguiente relación:

$$C_p = C_v + R, \tag{4.30}$$

donde *R* es la constante universal de los gases. Para gases monoatómicos como el helio, el argón, el neón y muchos vapores metálicos como el sodio, el cadmio y el mercurio, todos a bajas presiones, puede suponerse que la única forma de energía interna es debida a la energía de traslación de las moléculas. En este caso, se obtiene que $C_v = \frac{3}{2}R$, por lo que C_p se puede calcular directamente de la ecuación (4.30):

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R.$$

Este resultado muestra que en los gases ideales monoatómicos, la capacidad calorífica a presión constante y a volumen constante se mantiene invariable con la temperatura.

Para gases diatómicos como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, óxido nitroso y monóxido de carbono se encuentra experimentalmente que, a temperatura ambiente, las capacidades caloríficas se mantienen aproximadamente constantes. En este caso, la energía interna se debe a la energía de traslación y de rotación de las moléculas, de donde se obtiene que $C_v = \frac{5}{2}R$ y, en consecuencia, $C_p = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$. Sin embargo, estos valores aumentan con la temperatura haciendo que las expresiones de las capacidades caloríficas cambien.

Para los gases poliatómicos como el CO_2, NH_3, Cl_2, Br_2, por ejemplo, las capacidades caloríficas también varían con la temperatura y de manera diferente para cada gas. Siempre es posible encontrar una relación aproximada de esta variación en función del número de átomos en la molécula y de su estructura molecular (lineal o no lineal), pero este caso no está considerado en este texto.

4.1.3 La ecuación de balance de energía

El principio fundamental de todos los balances de energía es la ley de conservación de la energía o *Primera Ley de la Termodinámica*. En su forma más general, esta ley señala que la velocidad a la cual las corrientes de entrada llevan energía (potencial, cinética e interna) al sistema, menos la velocidad a la cual la energía sale del sistema a través de las corrientes de salida, más la velocidad a la cual la energía entra al sistema en forma de calor, más la velocidad a la cual se hace trabajo sobre el sistema, es igual a la velocidad de acumulación de energía (potencial, cinética e interna) en dicho sistema. Esta relación se puede expresar a través de la ecuación diferencial:

$$\dot{m}_e\,\hat{E}_e(\hat{U},\hat{E}_k,\hat{E}_p) - \dot{m}_s\,\hat{E}_s(\hat{U},\hat{E}_k,\hat{E}_p) + \dot{Q} + \dot{W} = \frac{dm\,(\hat{U}+\hat{E}_k+\hat{E}_p)}{dt}, \qquad (4.31)$$

o, preferiblemente, a través de la ecuación (4.32), una vez que se han reordenado los términos de la ecuación (4.31):

$$\dot{Q} + \dot{W} - \Delta\left(\dot{H} + \dot{E}_k + \dot{E}_p\right) = \Delta\dot{E}. \qquad (4.32)$$

El símbolo Δ es un operador de diferencia que significa el cambio de energía entre cada salida y cada entrada de masa del sistema. Recuérdese que en los sistemas abiertos se intercambia masa entre el sistema y los alrededores.

En estado estacionario no hay acumulación de energía, es decir $\Delta\dot{E} = 0$, por lo que se tendría que:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \Delta\left(\dot{H} + \dot{E}_k + \dot{E}_p\right). \qquad (4.33)$$

Para sistemas cerrados los términos de energía, presentes en la ecuación (4.31), asociados a la entrada y salida de masa, se eliminan pues no hay intercambio de masa con el entorno. Reordenando los demás términos en la ecuación (4.31), y haciendo un balance integral (es decir, tomando en cuenta ahora los cambios de energía entre dos estados del sistema: estado final menos estado inicial) es posible reescribir la ecuación de balance de energía de manera incremental:

$$Q + W - \Delta(U + E_p + E_k) = \Delta E, \qquad (4.34)$$

donde ΔE es el término de acumulación de energía, $\Delta(U + E_p + E_k)$ corresponde a los cambios de energía que experimenta el sistema entre los estados inicial y final, mientras que

Q y W corresponden a la energía transferida del sistema hacia el entorno en forma de calor y trabajo, respectivamente.

Si el sistema está en estado estacionario no hay acumulación de energía, $\Delta E = 0$, por lo que la ecuación de balance de energía resultante es:

$$Q + W = \Delta\left(U + E_p + E_k\right). \tag{4.35}$$

Por lo general, en los procesos termoquímicos las energías cinética y potencial cambian muy poco (el sistema ni se eleva ni cae, ni tiene aceleración) con respecto a las variaciones de energía interna, por lo que las dos primeras se pueden despreciar en magnitud respecto de la última, quedando la ecuación (4.35) expresada por: $Q + W = \Delta U$.

Si no hay cambios de temperatura, de fases, o de presión en el sistema cerrado, ni reacciones químicas en el mismo, entonces $\Delta U = 0$.

Si el sistema y su entorno están a la misma temperatura, o si el sistema está perfectamente aislado (lo que se denomina proceso adiabático), entonces $Q = 0$.

Si no hay algún tipo de trabajo (e.g., eléctrico, magnético, mecánico, de flecha) y tampoco hay desplazamiento de las fronteras del sistema (cerrado) contra una fuerza de resistencia externa, entonces $W = 0$.

4.2 Balance de energía en sistemas estacionarios

Considérese en esta sección el problema de resolver el balance de energía en una o varias unidades de un proceso sencillo, cuando el balance de materia es trivial o ya ha sido hecho. Para ello, se muestran algunos ejemplos a continuación. Es preciso hacer notar que el balance energético, desde el punto de vista de la resolución numérica de un problema, solo agrega una (01) ecuación más al conjunto de ecuaciones, de las que se disponen para el problema, obtenidas a partir del balance de materia en el proceso estudiado.

Ejemplo 4.1: En un proceso cerrado en estado estacionario, en el cual se enfría helio, se quiere enfriar 1000 kg de dicho gas, de 67 ºC (340 K) a 22 ºC (295 K). (a) Si el proceso ocurre a volumen constante, determinar la variación de energía interna cuando se lleva a cabo el enfriamiento. (b) Calcular la variación de entalpía, suponiendo ahora que el proceso se lleva a cabo a presión constante.

Solución: Para llevar a cabo los cálculos de variación de energía interna y entalpía, es necesario conocer, de las literatura correspondiente, los valores de las capacidades

caloríficas a presión constante y volumen constante para el helio: $C_p = 0{,}021\ \text{kJ/(gmol.K)}$, $C_v = 0{,}012\ \text{kJ/(gmol.K)}$.

Parte (a). Para calcular la variación de energía interna a volumen constante, se hace uso de las expresiones (4.22) y (4.23):

$$\Delta U = m\ \Delta\hat{U} = m\int_{T_1}^{T_2} C_v\ dT = m\int_{67+273}^{22+273} 0{,}012\ dT = 0{,}012\ m\ (295-340)\left[\frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{gmol}}.\text{K}}\cancel{\text{gmol}}.\text{K} \equiv \text{kJ}\right]$$

$$= -0{,}54\ m\ [\text{kJ}].$$

El valor de la masa molar de helio que se enfria se obtiene de la siguiente manera:

$$m = 1000\ \cancel{\text{kg}}\frac{1000\ \cancel{\text{g}}}{1\ \cancel{\text{kg}}}\frac{1\ \text{gmol He}}{4{,}0026\ \cancel{\text{g}}\ \text{He}} = 2{,}498\times10^5\ \text{gmol He}.$$

La variación de energía interna es:

$$\Delta U = -0{,}54\times 2{,}498\times10^5 = -1{,}349\times10^5\ \text{kJ}.$$

El proceso pierde $1{,}349\text{x}10^5$ kJ de energía al enfriar el gas desde su temperatura inicial hasta los 295 K.

Parte (b). Si el proceso se lleva a cabo a presión constante, se toma en cuenta el valor de C_p para el cálculo del cambio de entalpía. De las expresiones (4.26) y (4.27) se tiene que:

$$\Delta H = m\int_{T_1}^{T_2} C_p\ dT = m\int_{340}^{295} 0{,}021\ dT = 0{,}021\times 2{,}498\times10^5\times(295-340)\left[\frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{gmol}}.\text{K}}\cancel{\text{gmol}}.\text{K} \equiv \text{kJ}\right]$$

$$= -2{,}361\times10^5\ \text{kJ}.$$

A presión constante, el proceso pierde mayor energía para enfriar el helio que a volumen constante.

Ejemplo 4.2: En la figura 4.2 se muestra un proceso estacionario en el cual se han identificado diferentes segmentos del mismo. Se pide simplificar la ecuación de balance de energía para los tramos siguientes: A-B, B-C, A-C, D-E y A-E.

Solución: La ecuación de balance de energía para un sistema abierto, en estado estacionario, es $Q + W = \Delta\left(H + E_p + E_k\right)$. Veamos ahora qué términos se simplifican en cada tramo.

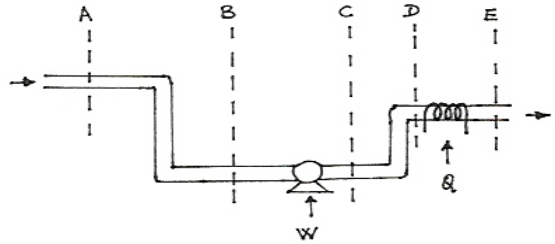


Figura 4.2: Esquema de un proceso abierto (Ej. 4.2)

Tramo A-B: $Q = 0; \quad W = 0; \quad \Delta E_k \approx 0 \quad \therefore \quad \Delta H + \Delta E_p = 0$.

Tramo B-C: $Q = 0; \quad \Delta E_p = 0; \quad \Delta E_k \approx 0 \quad \therefore \quad \Delta H = W$.

Tramo A-C: $Q = 0; \quad \Delta E_k \approx 0 \quad \therefore \quad \Delta H + \Delta E_p = W$.

Tramo D-E: $W = 0; \quad \Delta E_p = 0; \quad \Delta E_k \approx 0 \quad \therefore \quad \Delta H = Q$.

Tramo A-E: $\Delta E_k \approx 0 \quad \therefore \quad \Delta H + \Delta E_p = Q + W$. Obsérvese que las alturas inicial y final de la tubería no son iguales, por lo tanto $\Delta E_p \neq 0$. Si lo fueran, este término sería nulo.

Ejemplo 4.3: Desde un pozo subterráneo, a 20 metros por debajo del nivel del suelo, se bombea agua por una tubería hasta un tanque que se encuentra a 5 metros sobre el nivel del suelo, a una tasa de 0,5 $m^3.s^{-1}$ (véase la figura 4.3). Asuma que no hay fricción del líquido en la tubería ni transferencia de calor entre el agua y el entorno. Calcular la potencia eléctrica requerida por la bomba, si la eficiencia de la misma es del 60%.

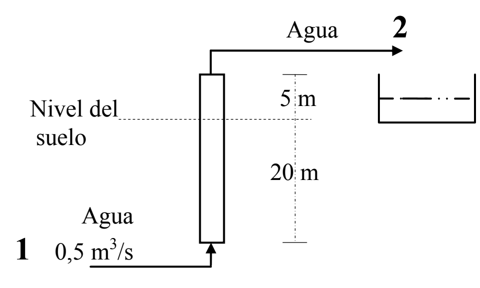


Figura 4.3: Esquema de un proceso de bombeo de agua (Ej. 4.3)

Solución: Se trata de un sistema abierto, en estado estacionario. Asúmase, además, que la velocidad del agua durante el proceso de bombeo permanece constante (lo cual es una suposición bastante lógica si se desprecia el efecto de la fricción).

La ecuación de balance de energía, $Q+W=\Delta\left(H+E_p+E_k\right)$, se reduce a la siguiente expresión: $W=\Delta E_p$, dado que no hay transferencia de calor entre el sistema (el fluido) y el entorno (la tubería), se desprecian los cambios de entalpía, y la velocidad del agua permanece constante.

El cambio de energía potencial, por aumento de la elevación del líquido del punto 1 al 2, debe ser compensado por el trabajo eléctrico de la bomba.

Tómese como base de tiempo un (01) segundo. La densidad del agua es 1 g/cm^3 ó 10^3 kg/m^3. La masa de agua bombeada en un segundo es:

$$m=0{,}5\,\cancel{\text{m}^3}\times 10^3\,\frac{\text{kg}}{\cancel{\text{m}^3}}=500\,\text{kg}.$$

El cambio en la energía potencial resulta:

$$\Delta E_p=E_{p_2}-E_{p_1}=mgh=500\,\text{kg}\times 9{,}81\,\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\times(h_2-h_1)[\text{m}]=500\times 9{,}81\times[5-(-20)]\ \text{J}$$

$$=1{,}226\times 10^5\ \text{J}.$$

Como $W=\Delta E_p$, entonces: $W=1{,}226\times 10^5\ \text{J}$. Este valor corresponde al trabajo eléctrico de la bomba si la misma fuera 100% eficiente. Pero solo el 60% de su potencia es aprovechable. La potencia, que viene dada como trabajo por unidad de tiempo, será:

$$\text{Potencia}=1{,}226\times 10^5\ \text{J/s}\times\frac{100\%}{60\%}=2{,}043\times 10^5\ \text{J/s}=204{,}3\,\text{kW}.$$

Ejemplo 4.4: En el quinto piso de un edificio (sin contar la planta baja), en una ventana que da hacia la calle, se asoma una persona y accidentalmente hace que un matero, que estaba allí colocado, se caiga. Mientras tanto, por la acera del edificio va caminando un señor, de unos 175 cm de estatura, sin percatarse del objeto que viene cayendo amenazante hacia su despoblada cabeza.

Resulta que el matero, de aproximadamente 900 g de masa, golpea al señor en su cabeza y el mismo cae desmayado en la acera.

Considerando que: el edificio tiene una planta baja, cada piso tiene 2,5 m de altura, la ventana se encuentra a unos 120 cm del nivel inferior de cada piso, la gravedad terrestre es de 9,81 m.s^{-2}, la constante gravitacional es de 1 kg·m/(s^2·N), calcular: (a) ¿Cuál es la energía (impacto) del golpe?; (b) ¿Con qué velocidad impacta el materito la cabeza del pobre hombre?

Solución: En primer lugar, hay que analizar qué términos pueden simplificarse en la ecuación de balance de energía. El calor *Q*, trabajo *W* y los cambios de entalpía ΔH son despreciables o nulos. Se consideran solo los cambios en energía cinética y potencial para el matero, que ocurren cuando el mismo cae desde el punto 1 (la ventana del edificio) hasta el punto 2 (la cabeza del hombre). Por lo tanto, el balance energético resulta en:

$$\Delta E_p + \Delta E_k = (E_{p_2} - E_{p_1}) + (E_{k_2} - E_{k_1}) = 0 . \qquad (4.36)$$

Si la referencia para la altura *h* se toma a nivel de la acera, se tiene que:

$$h_1 = \underbrace{2{,}5\ \text{m} \times 5\ \text{pisos}}_{\text{PB + 4 pisos}} + \underbrace{120\ \text{cm} \times \frac{1\ \text{m}}{100\ \text{cm}}}_{\text{altura de la ventana}} = 13{,}7\ \text{m}$$

$$h_2 = 175\ \text{cm} \times \frac{1\ \text{m}}{100\ \text{cm}} = 1{,}75\ \text{m} .$$

La velocidad inicial del matero, v_1, es cero. La velocidad final, v_2, deberá ser calculada. La masa del matero, en kilogramos, es 0,900 kg.

Parte (a). La energía de impacto es la energía cinética en el punto 2. Sustituyendo los datos y variables en la ecuación (4.36) se tiene que:

$$mg(h_2 - h_1) - (E_{k_2} - E_{k_1}) = 0{,}900 \times 9{,}81 \times (1{,}75 - 13{,}7) + E_{k_2} - \frac{1}{2}\frac{0{,}900}{1} \times 0 = 0$$

$$E_{k_2} = 105{,}5\ \text{J} .$$

Parte (b). La velocidad v_2 con que impacta el matero la cabeza del hombre se puede determinar a partir de la energía cinética en el punto 2.

$$E_{k_2} = \frac{1}{2}\frac{m}{g_c} v_2^2 = 105{,}5\ \text{J} \quad \rightarrow \quad v_2 = \sqrt{\frac{2 \times 1 \times 105{,}5}{0{,}900}\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}\right]} = 15{,}31\ \text{m/s}.$$

4.3 Termoquímica

En esta sección se consideran algunos aspectos básicos de la termoquímica, que ayudan a explicar los cambios energéticos (en forma de calor) en procesos en los que ocurre cambio químico. Hagamos la aplicación de estos conceptos a sistemas en que no se considera la contribución de la energía mecánica (variaciones de energía potencial y cinética despreciables) y que no intercambian trabajo con el medio.

Toda reacción química involucra desprendimiento o absorción de energía en forma de calor. Las reacciones químicas pueden llevarse a cabo a presión constante (en atmósfera abierta a presión atmosférica aproximadamente igual a 1 atm) o a volumen constante (el